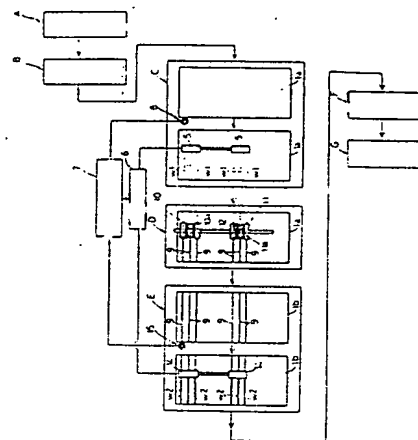


(54) **FOLDING METHOD OF THICK PAPER SHEET AT THE TIME OF PACKAGING BAG MANUFACTURING**

- (11) 4-16335 (A) (43) 21.1.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-120355 (22) 10.5.1990
 (71) MASAYOSHI TSUCHIYA (72) MASAYOSHI TSUCHIYA
 (51) Int. Cl⁵. B31B1/25, B31B1/26

PURPOSE: To fold a thick paper sheet piece so as to pile it at a time by making each a fold wet with water when the thick paper sheet piece having folds is folded.

CONSTITUTION: A thick paper sheet 2 taken out from a feed roll 1 is at first cut into a thick paper sheet piece with a specified dimension. In addition without using a feed roll for the thick paper sheet, the thick paper sheet is fed as a sheet from a paper feeding process. The thick paper sheet piece is horizontally moved on a moving line in the width direction. Then, water is fed to positions close to the end part and the central part of the thick paper sheet piece from the first water feeding process C. A plurality of folds 9 are formed on the thick paper sheet piece wherein specified positions are made wet with water by means of a fold-forming process D having a plurality of pairs of pinch rollers 10 and 11. Water is fed again on the folds of the thick paper sheet piece wherein the folds has been formed by means of the second water feeding process E. Thereafter, the thick paper sheet piece is folded in a folding process F in such a way that it is folded along each fold.



A: thick paper sheet feeding process. B: thick paper sheet cutting process. C: bag making process. D: water feeding apparatus. E: central control apparatus

(54) **CARBON FIBER COMPOSITE**

- (11) 4-16336 (A) (43) 21.1.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-117623 (22) 9.5.1990
 (71) DAINIPPON INK & CHEM INC (72) KAZUTOSHI HARAGUCHI(1)
 (51) Int. Cl⁵. B32B5/02, B32B18/00

PURPOSE: To improve mechanical characteristics such as tensile strength and self shape-holdability under stress of a felt or a mat by forming a surface layer contg. a carbon substance and/or a ceramic substance and with a density which is higher than that of a base material on one of or both surfaces of the base material consisting of a felt or a mat contg. carbon fibers.

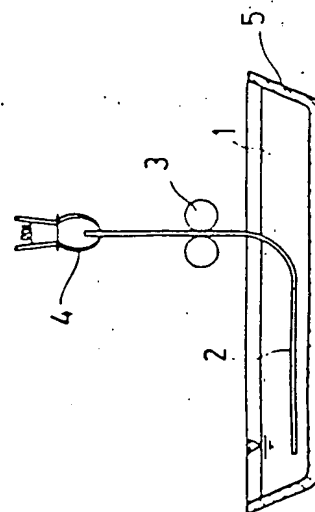
CONSTITUTION: A surface layer contg. a carbon substance and/or a ceramic substance and with a density which is higher than that of a base material is formed on one of or both surfaces of the base material consisting of a felt or a mat contg. carbon fibers. A fiber composite with good mechanical characteristics such as tensile strength or good self shape-holdability under stress can be obtd. thereby.

(54) **EPOXY RESIN FOAMABLE SHEET, FOAMED CURED BODY AND COMPOSITE MATERIAL**

- (11) 4-16337 (A) (43) 21.1.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-120707 (22) 10.5.1990
 (71) MITSUI PETROCHEM IND LTD (72) MICHIO HASHIMOTO(1)
 (51) Int. Cl⁵. B32B5/18, B32B5/28, B32B27/38

PURPOSE: To improve brittleness and toughness of a foamable resin by fusing a fabric-like substance with an epoxy resin compsn. contg. a polyepoxy compd. having two or more epoxy groups in a molecule, a carbonate oligomer having phenolic hydroxyl groups on its terminals and a reaction catalyst under semi-cured condition.

CONSTITUTION: A fabric-like substance 2 is impregnated or fused with an epoxy resin compsn. 1 contg. a polyepoxy compd. having two or more epoxy groups in a molecule, a carbonate oligomer having phenolic hydroxyl groups on its terminals and a reaction catalyst under semi-cured condition. It is possible thereby to improve brittleness of a foamable resin, to prevent it from separation from a nonwoven fabric, to obtain toughness of a cured product after foaming and to obtain an epoxy resin foamable sheet with excellent workability.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-16337

⑬ Int. Cl.⁵

B 32 B 5/18
5/28
27/38

識別記号

Z

庁内整理番号

7016-4F
7016-4F
7016-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)1月21日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂発泡性シート、発泡硬化体および複合材

⑯ 特 願 平2-120707

⑰ 出 願 平2(1990)5月10日

⑱ 発 明 者 橋 本 道 生 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 斉 藤 三 雄 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂発泡性シート、発泡硬化体
および複合材

2. 特許請求の範囲

(1) ①分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物と、②末端にフェノール性水酸基を有するカーボネートオリゴマーと、③反応触媒とを含有するエポキシ樹脂組成物を、半硬化(Bステージ)状態で、布状物に融着させてなることを特徴とするエポキシ樹脂発泡性シート。

(2) 前記エポキシ樹脂組成物が、さらに、④短繊維状物を含有するものである請求項1記載のエポキシ樹脂発泡性シート。

(3) ①分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物と、②末端にフェノール性水酸基を有するカーボネートオリゴマー

と、③反応触媒とを含有するエポキシ樹脂組成物を、半硬化(Bステージ)状態で、布状物に融着させてなるエポキシ樹脂発泡性シートを、加熱発泡させ硬化してなる発泡硬化体。

(4) 前記エポキシ樹脂組成物が、さらに、④短繊維状物を含有するものである請求項3記載のエポキシ樹脂発泡硬化体。

(5) ①分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物と、②末端にフェノール性水酸基を有するカーボネートオリゴマーと、③反応触媒とを含有するエポキシ樹脂組成物を、半硬化(Bステージ)状態で、布状物に融着させてなるエポキシ樹脂発泡性シートを、成形用金型に接触させつつ加熱発泡させ硬化してなる複合材。

(6) 前記エポキシ樹脂組成物が、さらに、④短繊維状物を含有するものである請求項5記載のエポキシ樹脂発泡硬化体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、発泡硬化させて発泡体として利用したり、成形用金型に挟んで発泡硬化させて複合材とすることが容易な作業性に優れた発泡性シートおよびこれを用いた発泡硬化体、複合材に関する。

<従来技術>

従来、エポキシ樹脂発泡体として、エポキシ樹脂/エポキシ硬化剤の系に、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソプロピロニトリル等有機発泡剤、重炭酸ナトリウム等の無機発泡剤、または水、フロン等の配合物を配合し、加熱または自己硬化発熱によって発泡させる方法は公知である。

また、これらの発泡性樹脂を、不織布に含浸させた発泡性シートも知られている。

しかし、これらのシートは、柔軟性に乏し

く、切断、曲げ等の加工時に不織布から樹脂が脱落し易かった。また発泡後の硬化物についても強靱性に欠けるものであった。

これらの発泡体と他の材料との複合材をつくる場合には、発泡硬化物と他の材料とを接着剤で接着する必要があるが、作業工程が複雑であり、接着が不十分なものがあつた。

<発明が解決しようとする課題>

本発明は、上記従来技術の問題点を解決しようとするものであり、発泡性樹脂の脆さを改良し、不織布からの脱落を防ぎ、発泡後の硬化物についても強靱性を有し、かつ作業性に優れたエポキシ樹脂発泡性シートおよびこれを用いた発泡硬化体、複合材を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

そこで、本発明は、①分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物と、②

末端にフェノール性水酸基を有するカーボネートオリゴマーと、③反応触媒とを含有するエポキシ樹脂組成物を、半硬化(Bステージ)状態で、布状物に含浸または融着させてなることを特徴とするエポキシ樹脂発泡性シートを提供する。

また、本発明は、前述の発泡性シートを、それ自身で、あるいは他の材料とともに、加熱発泡硬化してなる発泡硬化体および複合材を提供する。

ここで、前記エポキシ樹脂組成物が、さらに、④短繊維状物を含有するのが好ましい。

以下、本発明について、詳細に説明する。

本発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、①分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物と、②末端にフェノール性水酸基を有するカーボネートオリゴマーと、③反応触媒とを含有してなるものである。

①分子中に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物としては、

ビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールアルデヒド、ポリフェノール類、レゾルシン、ハイドロキノン等のジグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ポリアルキレングリコール、フェノール樹脂等のポリグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、またフタル酸等ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル系エポキシ樹脂等が例示される。好ましくはビスフェノール型ポリエポキシ化合物を用いる。

これらのポリエポキシ化合物は、常温で液体のもの、固体のものが使用できる。常温で布状物に含浸するには、普通には常温で液体のエポキシ樹脂が用いられるが、含浸性を調節するために溶剤や低粘度のエポキシ化合物を希釈剤として用いることができる。溶剤には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエチレングリコールエーテル系等が使用で

き、低粘度のエポキシ化合物には、N-ブチルグリシジルエーテル等炭素数3~15のモノグリシジルエーテルまたはジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等の芳香族モノまたはジグリシジルエーテル等が使用できる。

また常温で固体の樹脂では、その好ましい軟化点は60℃~130℃であり、130℃以上では他の原料との混合および含浸時に高温が必要となり、Bステージにとどめるための作業性が悪くなる。

これらのポリエポキシ化合物は、通常0.1~0.8重量%の水分を含み、また水分により開環したα-ジオールを100g中3~20ミリモル、すなわち5~15重量%程度含んでもよい。

このような水あるいはα-ジオール類は、本発明におけるエポキシ樹脂発泡性シートの製造反応時に、反応に関与していると考えられる。

は、1~10重量部が、またより高発泡を必要とするときは、30~60重量部が用いられ、通常の発泡では、10~30重量部が好ましい。

⑥反応触媒としては、たとえば、三級アミン類、イミダゾール類、オニウム塩、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン類等が挙げられる。すなわち具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、コリンクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド等のオニウム塩、トリス(N,N-ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N-ベンジルメチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン等とその誘導体、さらにトリーN-プロピルホスフィン、トリーN-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が用いられる。

好ましくは、イミダゾール類、トリアルキルホスフィン類であり、より好ましくはイミダ

なお、乾燥状態にあつて、水分およびα-ジオールを含んでいないポリエポキシ化合物を用いる場合には、後述するカーボネートオリゴマーとの混合時に、反応助剤として、水あるいはα-ジオール類を添加すればよい。

⑦末端にフェノール性水酸基を有するカーボネートオリゴマーは、通常、下記式で示される。



(式中、Arはフェニル基またはビスフェニルの2価のフェノール残基である。nは繰り返し数を示す。)好ましいnの値は、¹³C-NMR解析によって求めた値で、0~10であり、好ましい水酸基当量は100~2800である。

このようなカーボネートオリゴマーは、ポリエポキシ化合物100重量部に対し、1~60重量部が使用でき、低発泡を必要とするとき

ゾール類である。

これらの反応触媒は、前記ポリエポキシ化合物100重量部に対して、0.05~5.0重量部加えると、その硬化性は発泡とのタイミングが合致するため好ましい。

また、この他に有効な反応助剤として、前述のα-ジオールおよび水を、0.01~1重量部加えることは、エポキシ樹脂発泡性シートを発泡硬化させて硬化体とする場合の発泡量を増加させる結果となり、好ましい場合がある。ここでα-ジオールとしては、たとえばアルキレングリコール等がある。他の反応助剤としては、近接するヒドロキシル基2個以上をもつポリオール化合物、例えばグリセリンが挙げられる。

⑧本発明において、前記⑥~⑦で構成されるエポキシ樹脂組成物に、さらに短繊維状物を加えてもよい。短繊維状物を加えることによって、さらに、耐折り曲げ性が高くなり、作業性のすぐれたエポキシ樹脂発泡性シートとするこ

とができ、これを用いた発泡硬化体の機械的強度も高い。繊維雜状物としては、天然セルロール、プラスチック、ガラス等の繊維類あるいは炭化けい素、チタン、アルミナ、ホウ素、スチール(鋼)などからなるウスカ等が例示される。

この繊維雜状物は、シートの耐折り曲げ性の低下を考慮し、前記ポリエポキシ化合物100重量部に対し100重量部以下に加えられるのがよい。100重量部以上の配合では、シートの耐折り曲げ性を低下させるため好ましくない。

さらに必要に応じて、充填剤として炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウムまたは二酸化チタン等を、ポリエポキシ化合物100重量部に対し100重量部以下の量で加えると、製造されるエポキシ発泡体の改質につながり、好ましい場合がある。

また、アクリル系の流れ調整剤、シリコン系の整泡剤を、ポリエポキシ化合物とオリゴマー

とともに、加えることが好ましい。

本発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、前述のポリエポキシ化合物、カーボネートオリゴマー、反応触媒、必要な繊維雜状物および他の成分等を混合して得られる。

ポリエポキシ化合物等が固形である場合には、原料混合物の軟化温度によっても異なるが、通常温度80~120℃の範囲内で、ロールまたはニーダによる加熱熔融混合を行なう。

この温度範囲内では、発泡反応は殆ど進行しないが、硬化反応は程やかに進行するため、混合時間はBステージを越えないように、通常5分以内とし、直ちに室温まで冷却後粉砕し、粉状組成物とする。

またポリエポキシ化合物等が液状の場合には、原料混合物を溶解または分散させるために、30℃~100℃にした攪拌機付容器中、またはロールで混合し、直ちに冷却して液状組成物とすればよい。液状組成物の粘性は常温

で粘稠物または半固形が、布状物へ含浸後の安定性を保つ意味でむしろ好ましい。

本発明のエポキシ樹脂発泡性シートは、前述のエポキシ樹脂組成物を半硬化(Bステージ)状態で布状物に含浸または融着させたものである。

布状物としては、多孔性のものでエポキシ樹脂組成物が、充分含浸または融着できるか、または両面を布状物ではさんだサンドイッチ構造によって、エポキシ樹脂組成物が保持できればよく、120℃以上の耐熱性をもつものが好ましい。例えば、ポリエステル、ポリプロピレンの不織布、天然繊維質マット、粗い目の布等が使用できる。

含浸または融着させる温度は、エポキシ樹脂組成物が液状の液状組成物では常温~80℃間であり、組成物の粘性を変化させた上で、布状物への含浸性を調節することができる。さらに80℃~150℃の加熱炉に通過させ、温度と時間の調節によってBステージ化反応を進め

る。

エポキシ樹脂組成物が粉状の粉状組成物では、軟化点以上となる80℃~150℃で布状物に融着させる。含浸または融着後は、直ちに常温にまで冷却するのが好ましい。

第1a図、第1b図および第2図に本発明のエポキシ樹脂発泡性シートの製造方法の一例を示す。第1a図は、金属製バット5内に常温~80℃の間に加熱した液状組成物1を滴たし、鉄4で支えた布状物2を覆す。組成物が含浸された布状物2は、しぼりロール3の間を通し、余分の組成物を落とした後、加熱オーブン中で80~150℃で2~15分間のBステージ化反応を行う。この反応条件の選定は予じめ液状組成物単独のゲル化条件を試験し、ゲル化する前の条件で設定する。例えば120℃において10分でゲル化する液状組成物においては、100℃で5~10分または120℃で5分等が好ましい。

反応後は直ちに室温に冷却することによっ

て、長期保存の可能なエポキシ樹脂発泡性シートが得られる。

第1b図は、液状組成物の連続合板装置であり、連続的に移動する布状物2は、液状組成物の入った含浸槽8中で液状組成物を含浸し、しぼりロール3によって余分の組成物を落された後、加熱炉7によってBステージ化され、冷却槽8中を移送して冷却し、色取槽9に色きとる。冷却槽8を通過後、布状物2に粘着性が残るものについては、離型紙10を挿入すればよい。

得られるエポキシ樹脂発泡性シートの厚みは、布状物の厚さ、液状組成物の粘性、しぼりロールの間隙調整によって2mm以下の範囲で調整でき、この調整は液状組成物の発泡倍率と発泡硬化後の必要とする寸法によって定められる。2mm以上の厚みを必要とする場合は、多層積層によって目的を達することができる。

第2図には、粉状組成物を布状物に融着、含

浸させる製造方法の一例を示す。金型11内に布状物2、粉状組成物13および布状物2を順次積層し、プレス機等で矢印14に示す方向でプレスする。プレスを加熱して行うことによって、粉状組成物13と布状物2を融着、含浸させる。また布状物2は、粉状組成物13の片側のみに設けてもよい。プレスは、60～150℃の熱を加え、プレス時間は、上記温度でゲル化する以前、すなわちBステージ内に留まるよう、予め粉状組成物13のゲル化時間を試験しておくことが望ましい。

なお、プレス時に、エポキシ樹脂発泡性シートの外層である布状物から、粉状組成物の溶融物がにじみ出ることがあるため、金型内面に離型剤を塗布しておく、得られるエポキシ樹脂発泡体シートを取り出すのに便利である。

本発明のエポキシ樹脂発泡性シートは、柔軟性に富み、切断、曲げたりしても布状物からエポキシ樹脂組成物が脱落せず、半硬化（Bステージ）状態なのでそれ自体で薄板状で加工し

たり搬送したりすることができる。

さらに、本発明のエポキシ樹脂発泡性シートから、以下のように発泡硬化体、複合材を作業性良く製造することができる。

本発明の発泡硬化体は、エポキシ樹脂発泡性シートを、さらに、加熱発泡させ硬化してなる硬化体である。エポキシ樹脂発泡性シートをさらに加熱すると、エポキシ基、カーボネートオリゴマー等が架橋反応するとともに、反応時に二酸化炭素を放出し、この二酸化炭素が発泡剤としての役割を果たすため発泡体とすることができる。

このため得られる発泡体の発泡状態は均一となり、従来の製造方法で製造されたエポキシ樹脂発泡体と比較して、柔軟性に優れるとともに、耐熱性、接着性にも優れている。

また、ポリエポキシ化合物とカーボネートオリゴマーの他に、新たに発泡剤を加える必要がないため、製造工程が簡略化され、経済的である。

発泡硬化体は、発泡硬化以前は、エポキシ樹脂発泡性シートとして薄板状で加工搬送でき、加熱によって所望の場所で発泡して発泡硬化体として利用することができる。発泡硬化体は、防音材、衝撃吸収材、制振材として利用できる。

本発明の複合材は、エポキシ樹脂発泡性シートを、成形用金型に接触させつつ加熱発泡させ、硬化して得られる複合材である。エポキシ樹脂発泡性シート自身を複数枚、あるいは金属板等の他の材料と積層したりして、接触させつつ発泡硬化すると、発泡と同時に、布状物からにじみ出る樹脂が金属板等に接着し、特に接着剤を用いなくて強固な複合材を得ることができる。

加熱発泡硬化させるには、エポキシ樹脂発泡性シートを所定の寸法に仮断し、金型プレス等にセットし、140～200℃に加熱するのが好ましい。

複合材に用いる他の材料は、鋼板、ブリキ、

木板等が好適に用いられ、他の材料の厚み、形状、エポキシ樹脂発泡性シートの厚み、形状を任意に選択することができる他、他の材料とエポキシ樹脂発泡性シートの積層枚数を調節したり、金型寸法を調整することによって所望の形状の複合材が得られる。

本発明の複合材は、従来の発泡体を用いた複合材に比べ接着剤を用いることなく、エポキシ樹脂発泡性シートを用いて簡易に製造することができ、建築、車輛、音響等の産業分野に利用される。

<実施例>

以下に、本発明の実施例を示し、さらに具体的に説明する。

(実施例1)

エポキシ樹脂発泡性シートの製造①

エポキシ当量189のビスフェノールA型液体エポキシ樹脂100重量部を、攪拌機付容器に移し、70℃に加熱した。これに粉砕した

水酸基当量295、軟化点72℃のビスフェノール系カーボネートオリゴマー40重量部、溶媒としてメチルセロソルブ20重量部を加え、溶解させた。

次に、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、アクリル系流れ調整剤、シリコン系整泡剤をそれぞれ1重量部、更にチタン酸カリウム系触媒20重量部を加え、溶解、分散させた。この混合物は、室温での粘度が20ポイズであった。

エポキシ樹脂発泡性シートは、第1a図に示す布状物への含浸方法によって製造した。平型のバット(縦35cm、横30cm、深さ5cm)に1200gの混合物を移し、一辺25cmのポリエステル系不織布(目付量80g/m²)を浸した。含浸した不織布は、しぼりロールを通した後、オープン中で110℃、10分間のBステージ化反応により、エポキシ樹脂発泡性シートを得た。このエポキシ樹脂発泡性シートは厚さ約1mmを有し、曲げ、衝

撃によって不織布から樹脂分が脱落することなく、作業性は良好であった。

つづいて、上記で得られた混合物を、第1b図に示す装置を用いて、連続的にエポキシ樹脂発泡性シートを製造した。連続的に移動する不織布は、含浸槽、しぼりロールを経た後、110℃に制御した加熱炉を5分間通過するよう移動速度を調整した。反応後のシートは、若干の粘着性を有しており、巻取りに際しては、離型紙10を挿入した。

(実施例2)

発泡性シートの製造②

エポキシ当量189のビスフェノールA型液体エポキシ樹脂80重量部に、エポキシ当量150のプロピレングリコールジグリシジルエーテル20重量部、水酸基当量320、軟化点78℃のビスフェノール系カーボネートオリゴマー25重量部、2-ウンデシルイミダゾール、シリコン系整泡剤を各1重量部、ポリエステル系触媒5重量部を加え、室温下に溶解、

分散させた。布状物としてポリエステル系不織布(目付量40g)を用いた以外は実施例1と同様に行ない、エポキシ樹脂発泡性シートを得た。

なお、Bステージ化では、120℃、10分間の反応によって、厚さ約0.6mmで曲げ、衝撃によって樹脂分が脱落しない発泡性シートが得られた。

(実施例3)

発泡性シートの製造③

エポキシ当量920、軟化点95℃であるビスフェノール型固形エポキシ樹脂を100重量部、

水酸基当量320、軟化点78℃であるビスフェノール系カーボネートオリゴマーを30重量部、

反応触媒としての2-メチルイミダゾールを0.2重量部、

アクリル系流れ調整剤を0.5重量部、

およびシリコン系整泡剤を1重量部配合し、

110℃に加熱した8インチのロールで3分間混練した。次いで室温まで冷却した後、得られた混練物を粉碎し、30メッシュ通過程度の粉状混練物とした。

次に、第2図に示す一辺の長さ30cmの正方形金型にポリエステル製の不織布(目付量25g/m²)を乗せ、この上に得られた粉状混練物180gを分散させた。さらにもう一枚の不織布を上面に乗せ、110℃のプレス機でプレスし、粉状混練物と不織布を融着させた。

この結果、粉状混練物はシート状に成形され、表裏面が不織布で強化された厚さ約2mmの発泡性シートを得た(実施例3-1)。

厚さは、粉状混練物の量によって調整でき、例えば粉状混練物270gでは厚さ約3mmの発泡性シートを得た(実施例3-2)。

この厚みは、発泡後の必要とする厚みによって定められる。

粉状混練物180gを分散させた。この上に離型剤を施した厚さ0.24mmのブリキ板を乗せ、110℃のプレス機でプレスし、粉状混練物と不織布を融着させた。ブリキ板を取外した結果、粉状混練物はシート状に成形され、下面を不織布で強化された厚さ約2mmの発泡性シートを得た(実施例4-1)。

また、粉状混練物の量を100gにすることによって、厚さが約1mmのエポキシ樹脂発泡性シートを得た(実施例4-2)。

得られたエポキシ樹脂発泡性シートは、曲げ、衝撃によって容易に樹脂分が脱落することなく、作業性が良好であった。

(実施例5)

発泡性シートから発泡硬化体の製造①

実施例1～4で得た6種の発泡性シートを150℃のオープン中で20分間加熱し、それぞれ自由発泡における硬化体とした。この硬化体の物性を表1にまとめた。

(実施例4)

発泡性シートの製造④

エポキシ当量920、軟化点95℃であるビスフェノール型固形エポキシ樹脂を100重量部、

水酸基当量320、軟化点78℃であるビスフェノール系カーボネートオリゴマーを20重量部、ガラス短繊維(径5μ、長さ150μ(平均))を20重量部、

反応触媒としての2-メチル-イミダゾールを0.2重量部、

アクリル系流れ性調整剤を0.5重量部、

およびシリコン系整泡剤1.0重量部を配合し、110℃に加熱した8インチのロールで3分間混練した。次いで室温まで冷却した後、得られた混練物を粉碎し、30メッシュ通過程度の粉状混練物とした。

次に、実施例3と同様に、一辺の長さ30cmの正方形金型にポリエステル製の不織布(目付量40g/m²)を乗せ、この上に得られた

表 1

シートの種類	シートの厚み(mm)		シートの密度		発泡倍率 ^{*1}
	発泡前	発泡後 ^{*2}	発泡前	発泡後	
実施例1	1	13	1.31	0.11	12
実施例2	0.6	5	1.18	0.15	8
実施例3-1	2	21	1.20	0.12	10
3-2	3	28	1.18	0.12	10
実施例4-1	2	19	1.38	0.15	9
4-2	1	8	1.40	0.15	9

*1 自由発泡では厚みが不揃いのため平均値をとった。

*2 密度比

(実施例6)

発泡性シートから発泡硬化体の製造②

平板の金型上に、厚さ10mmで、一辺の長さ30cmの正方形金枠を置き、底面に離型剤を塗布した後、実施例1で得た発泡性シートを一边30cmの正方形に切断した後、1枚を金枠内にセットした。上面を離型処理した平板金型で覆い、150℃の熱プレスで加熱した。20分後に金型より取り出し、金枠と同寸法の発泡板を得た。

この発泡板の特性を表2に示した。

表 2

シートの種類	発泡板の厚み (mm)	密度	曲げ強度 (Kg/cm ²)	曲げモジュラス (Kg/cm ²)	熱伝導率 (Kcal/m ² /h.℃)
実施例1	10	0.14	19	780	0.038
実施例2	4	0.19	34	840	0.046
実施例3-1	16	0.15	28	520	0.035
3-2	22	0.16	32	460	0.038
実施例4-1	15	0.19	42	550	0.043
4-2	6	0.20	40	530	0.050

(実施例7)

発泡性シートから発泡硬化体の製造③

実施例6と同様にして、実施例2～4で得た5種類の発泡体シートを、一辺30cmの正方形に切断し、1枚ごとに金型枠内にセットし発泡硬化させた。

但し、金枠の厚みは、表1に示した自由発泡後のシートの平均厚みに対して80%の金枠を使用した。

得られた発泡体5種類の特性を表2に示し

表 3

シートの種類	複合材の厚み (mm)	曲げ強度 (Kg/cm ²)	圧縮強度(20%歪) (Kg/cm ²)
実施例3の2mm厚シート	16	101	18
実施例4の2mm厚シート	18	255	24

*圧縮方向：複合材の積層された面に対し、直角方向に圧縮した。

<発明の効果>

本発明のエポキシ樹脂発泡性シートは、従来の発泡性樹脂の脆さを改良し、強靱性を有し、なおかつ作業性が良い。エポキシ樹脂発泡性シートを利用すれば、半硬化状態で取り引き搬送することができ、所望の客先で発泡硬化させて発泡体として利用できる。また、成形用金型に挟んで発泡硬化させれば、接着剤なしで強固な層間接着力を有する複合材とすることができ

た。

(実施例8)

発泡性シートから発泡複合材の製造

一辺の長さ30cm、厚さ16mmの正方形金枠を、平板の金型上に置き、一辺の長さ30cmの正方形金属板(厚さ0.24mm)2枚で、実施例3で得られた厚さ2mmの発泡性シートをはさみ、金枠内にセットした。

150℃、20分間の加熱プレスをした結果、発泡と同時に不織布からにじみ出た樹脂は金属板を接着し、金属板/発泡体/金属板の3層から成る強固な複合材を得た。

また、金属板の代りに、厚さ1.5mmのベニヤ合板2枚で実施例4で得られた発泡性シートをはさみ、厚さ18mmの金枠内にセットした。170℃、20分間の加熱プレスした結果、同様に3層から成る強固な複合材を得た。

これら複合材の特性を表3に示した。

る。

4. 図面の簡単な説明

第1a図は、本発明のエポキシ樹脂発泡性シートの製造法の一例を説明する線図である。

第1b図は、本発明のエポキシ樹脂発泡性シートの製造方法の他の例を説明する線図である。

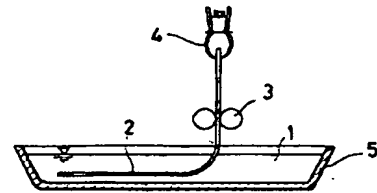
第2図は、本発明のエポキシ樹脂発泡性シートの製造方法の他の例を説明する断面図である。

符号の説明

- 1…液状組成物、
- 2…布状物、
- 3…しぼりロール、
- 4…鉄、
- 5…金属製バット、
- 6…含浸槽、
- 7…加熱炉、
- 8…冷却槽、

- 9 ... 巻取機、
- 10 ... 離型紙、
- 11 ... 金型、
- 13 ... 粉状組成物、
- 14 ... 矢印、

FIG. 1a



特許出願人 三井石油化学工業株式会社
 代理人 弁理士 磯 辺 望 祐
 同 弁理士 三 和 晴 子



FIG. 1b

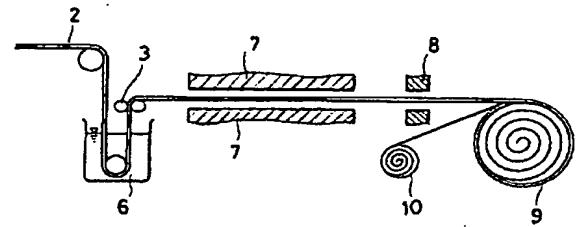


FIG. 2

